



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001166477 A**(43) Date of publication of application: **22.06.01**

(51) Int. Cl. **G03F 7/039**  
**G03F 7/00**  
**G03F 7/004**  
**G03F 7/095**

(21) Application number: **11344853**(71) Applicant: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**(22) Date of filing: **03.12.99**(72) Inventor: **INOUE TOMOAKI**

(54) **NEAR INFRARED RAY SENSITIVE POSITIVE  
 TYPE PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND  
 METHOD FOR DEVELOPING SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a near IR sensitive positive type photosensitive composition giving a fog-free high-contrast clear image after development and having such good suitability to printing as to stably give a print with a slight surface stain.

**SOLUTION:** In a near IR sensitive positive type photosensitive composition with a recording layer containing a polymer soluble in an alkaline developing solution and a near IR absorbing dye, a near IR sensitive photosensitive layer having a higher alkali resistance than the recording layer is disposed as a top coat layer on the recording layer. A water-soluble polyethylene glycol compound is preferably incorporated into the top coat layer and/or the developing solution.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-166477

(P2001-166477A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	職別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1 2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5
7/095		7/095	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-344853	(71)出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日	平成11年12月3日(1999.12.3)	(72)発明者	井上 智明 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA04 AA12 AB03 AC08 AD03 CB29 CB42 CB52 CC11 CC13 CC20 DA13 FA17 2H096 AA06 BA09 BA20 CA20 EA04 EA23 GA08 GA10

(54)【発明の名称】 近赤外線感応性ポジ型感光性組成物、及びその現像処理方法

(57)【要約】

【課題】現像後の画像にカブリがなく、コントラストの大きい鮮明な画像が得られ、かつ、地汚れの少ない印刷物を安定に得られる、印刷性の良好な近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと近赤外線吸収染料を含有する記録層を有する近赤外線感応性ポジ型感光性組成物において、該記録層上に耐アルカリ性が該記録層より強い近赤外線感応性感光層を上塗り層として設ける。好ましくは、水溶性ポリエチレングリコール系化合物を上塗り層、または／及び現像液に含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと近赤外線吸収染料を含有する記録層を有する感光性組成物において、該記録層上に耐アルカリ性が該記録層より強い近赤外線感応性感光層を上塗り層として有することを特徴とする近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

【請求項2】 上塗り層が少なくともアルカリ可溶性ポリマーと近赤外線吸収染料を含有し、かつアルカリ可溶性ポリマーに対する近赤外線吸収染料の含有比が記録層の含有比よりも多いことを特徴とする請求項1記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

【請求項3】 上塗り層が少なくともアルカリ可溶性ポリマーと近赤外線吸収染料と溶解阻止剤を含有し、かつアルカリ可溶性ポリマーに対する溶解阻止剤の含有比が記録層の含有比よりも多いことを特徴とする請求項1または

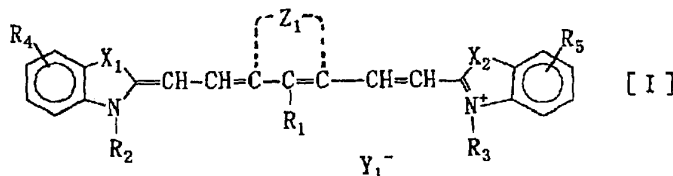
\*または2記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

【請求項4】 水溶性ポリエチレングリコール系化合物を上塗り層に含有することを特徴とする請求項1〜3いずれかに記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

【請求項5】 水溶性ポリエチレングリコール系化合物が平均分子量1,000〜20,000のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルの3種の中から選ばれる、請求項4記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

【請求項6】 アルカリ可溶性ポリマーとしてノボラック樹脂を、近赤外線吸収染料として下記一般式〔I〕で示される吸収染料を含有する記録層、及び／または上塗り層を有することを特徴とする、請求項1〜5いずれかに記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物。

〔化1〕



〔一般式〔I〕において、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成してもよい。Z<sub>1</sub>は染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、あるいは置換基を有してもよいメチレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sub>1</sub><sup>-</sup>は染料のカウンターアニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。〕

【請求項7】 水溶性ポリエチレングリコール系化合物を含有するアルカリ性現像液により、請求項1〜6いずれかに記載の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を現像する現像処理方法。

【請求項8】 アルカリ性現像液が含有する水溶性ポリエチレングリコール系化合物が平均分子量1,000〜20,000のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルの3種の中から選ばれる、請求項7記載の現像処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は近赤外線領域に高感度を有する近赤外線感応性感光性組成物、及びその現像処理方法に関するものであり、特にコンピューター等のデジタル信号から近赤外線レーザーを用いて直接製版できる、ダイレクト製版可能な近赤外線感応性ポジ型感光性組成物、及びその現像処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポジ型印刷版は、通常、支持体上に感光性塗膜を塗布した形態を有しており、その感光性塗膜を適切な輻射線で露光した後、現像剤で処理する際に、輻射線被露光塗膜の現像剤への溶解性が、輻射線未露光部の溶解性よりも向上することによって画像形成、製版されるタイプの印刷版である。製版後残っている画像領域（輻射線未露光部）は、インク受容性もしくは疎水性であり、塗膜が溶出除去された領域（輻射線被露光部）

は、親水性の支持体あるいは感光性塗膜と支持体の間に親水性層を設けることによって水受容性もしくは親水性である。ポジ型平版PS版の分野では、このような機能を持つ感光性塗膜として、 $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体とフェノール樹脂を組み合わせる技術が、例えば特公昭37-3627号公報、同37-1954号公報、同43-28406号公報、同45-9610号公報等に開示されている。しかし、これらの文献に記載の輻射線は、 $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体の有する紫外線領域の吸収波長に対応した紫外線であって、その文献記載の塗膜は

近赤外線領域の輻射線に対する感光性を有していないことは自明の事実である。

【0003】一方、近年のレーザーの発展はめざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する高出力かつ小型の半導体レーザーあるいは固体レーザーが容易に入手できるようになった。これらのレーザーを記録光源として用いることにより、コンピュータ等のデジタルデータからの高解像度直接製版が可能となるため、レーザーによるヒートモード製版材料の研究開発が活発になってきた。例えば、特許第2577718号公報には、フェノール樹脂、熱分解性のオニウム塩、および近赤外線吸収染料を組み合わせた技術が開示されており、また、特開平7-20629号公報、同9-138500号公報、同9-185160号公報、同9-211863号公報等には、フェノール樹脂、潜伏性ブレンステッド酸、および近赤外線吸収染料を組み合わせた技術が開示されている。これらの文献に記載の材料の種類、分子量、配合比を適切にコントロールすることにより、ポジ型あるいはネガ型の赤外線感応性印刷版を得ることができる。

【0004】さらに、親水性基を含有する樹脂、特定の構造を有するチオビリリウム塩あるいは金属キレート化合物あるいはホウ素塩、赤外線吸収染料を組み合わせたポジ型感光性組成物に関する技術が、特開平10-3165号公報、同10-153863号公報に開示されている。これらの技術では、(樹脂)と(赤外線吸収染料)と(特定の構造のチオビリリウム塩あるいは金属キレート化合物あるいはホウ素塩)の3成分を混合することにより、アルカリ性処理液に難溶性の凝集体を形成し、赤外レーザー照射によって発生する熱の $\Delta T$ による凝集体の分解を誘起させ、アルカリ性処理液によるレーザー照射部分の溶出によって画像形成がなされる。同様に、樹脂と赤外線吸収染料に樹脂の溶解を抑制する成分を加える技術としては、W097/39894号に開示されたイミダゾリン化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ビリジニウム化合物等を用いた例や特開平10-268512号公報に開示されたスルホン酸エステル類、リン酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類等を用いた例、等が挙げられる。

【0005】しかし、これらの技術はレーザー感度が低く、また、赤外レーザーの照射部分(露光部)と未照射部分(未露光部)でのアルカリ性処理液に対する溶解度差が小さい欠点があった。そのため、現像後の製版画像においてカブリがやすく、コントラストの大きな鮮明な画像を形成できなかったり、地汚れの少ないきれいな印刷物の得られる刷版を安定的に作成することが困難であるといった問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、近赤外線を放射する半導体レーザーを用いて記録する事によ

り、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能であり、アルカリ性現像液により得られる現像後の製版画像が、カブリがなく、コントラストの大きい鮮明な画像であり、且つ、地汚れの少ない印刷物を安定に得られる、印刷性が良好な近赤外線感応性ポジ型感光性組成物、及びこの近赤外線感応性ポジ型感応性組成物に好適な現像処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと近赤外線吸収染料を含有する記録層を有する近赤外線感応性ポジ型感光性組成物において、該記録層上に耐アルカリ性が該記録層より強い近赤外線感応性感光層を上塗り層として設けることにより達成された。

【0008】耐アルカリ性がより強いということは、その上塗り層を単独で記録層として用い、比較の対照となる記録層と厚み等を同一の状態にして、アルカリ性現像液による処理の時間、温度等を同一の条件下にそろえて比較したときに、現像液への溶出がより遅くなっていると判断できることを意味する。また、上塗り層の近赤外線感応性というのも、これを単独で記録層として用いたときに、近赤外線照射部のアルカリ性現像液への溶出性が未照射部よりよくなっていると判断できるものであれば、それで充分である。

【0009】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物の基本的な作用メカニズムについては、(ポリマー)と(近赤外線吸収染料)を均一に混合する事によりアルカリ性処理液に難溶性の凝集体が形成され、さらにこの凝集体が近赤外レーザーの照射を受けて発熱し、解凝集する事によって画像形成されるものと推定される。耐アルカリ性の強い近赤外線感応性上塗り層を設けた場合でも、近赤外レーザーの照射によって解凝集は発生し、アルカリ溶解性が増すためにアルカリ現像液の溶解性に差ができる。レーザー照射部の上塗り層が現像液へ溶出すると、より耐アルカリ性の低い記録層が露出し、アルカリへの溶解が速くなる。このため、レーザー照射部は溶出が進めば進むほど溶出されやすくなり、照射部との間に溶出性に大きな差ができる。このため、近赤外線感応性の上塗り層を設けた方が、製版画像のコントラストが明瞭になってくる。本発明においては、記録層と上塗り層の両方共に近赤外線感応性を持たせている点が、従来と異なる点である。

【0010】記録層より耐アルカリ性が強い近赤外線感応性上塗り層を調製する方法としては、いろいろな手法がある。例えば、アルカリ可溶性ポリマーに対する近赤外線吸収染料の含有比を記録層のそれより多くする。あるいは、上塗り層に溶解阻止剤を含有させる。記録層も溶解阻止剤を含有する場合には、ポリマーに対する含有比をより多くする。また、感光層とは近赤外線吸収染料や溶解阻止剤の種類を変えることもできるし、あるい

は、ポリマーについても分子量、モノマー組成を変えることも可能である。無論、これらの手法を適宜組み合わせても、何ら差し支えない。

【0011】上塗り層の耐アルカリ性を高めるために特に有効なのが、水溶性ポリエチレングリコール系化合物を含有させることである。この系統の化合物の中でも、平均分子量1,000~20,000のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルが特に好ましい。これらの化合物はアルカリのポリマーへの作用からポリマーを保護する働きがあり、上塗り層ばかりでなく、アルカリ性現像液に添加しても画像部ポリマーを現像液から保護することにより画像コントラストを維持する働きがある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物に用いられる、記録層、及び上塗り層の主成分となるアルカリ性現像液に可溶性のポリマーとしては、フェノール樹脂が好ましく、より具体的にはノボラック樹脂、レゾール樹脂、またはポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【0013】ノボラック樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも一種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、あるいは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類と重縮合させた物が挙げられる。ノボラック樹脂の分子量に関しては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）が、1,000~15,000の物が好ましく、さらにその中でも1,500~10,000の物が特に好ましい。

【0014】レゾール樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも一種を塩基性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と重縮合させた\*40

\*物が挙げられる。レゾール樹脂の分子量に関しては、GPC測定によるMwが、1,000~5,000の物が好ましく、さらにその中でも1,500~3,000の物が特に好ましい。また、レゾール樹脂の性状としては、室温下で固体の物がポジ型感光性組成物の経時保存安定性を保持するために好ましい。

【0015】ポリビニルフェノール樹脂としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-（*m*-ヒドロキシフェニル）プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種類以上の共重合体が挙げられる。また、*t*-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のヒドロキシ基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂のMwは、好ましくは1,000~100,000、中でも特に好ましくは1,500~50,000の物が用いられる。

【0016】上記の樹脂のうち、中でもノボラック樹脂がポジ型感光性組成物の経時保存安定性と、生じる画像の機械的強度を保持するために特に好ましい。

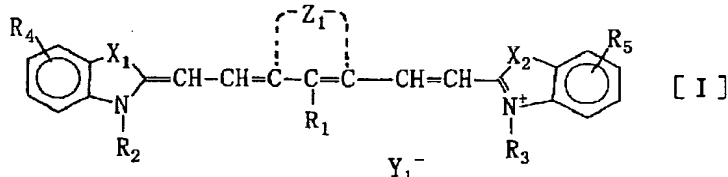
【0017】記録層と上塗り層に用いられるポリマーの種類は、同じであっても異なってもよく、また同じ種類であっても分子量、モノマー比が異なるものであってもかまわない。また、異なるポリマー同士をブレンドしたものであってもよい。

【0018】近赤外線吸収染料については、波長700nmから1200nmに吸収極大を有する染料または顔料を使用することができる。具体的には、シアニン染料、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、スクワリウム染料、アミニウム染料、ジインモニウム染料、金属チオラート錯体、チオビリウム塩、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

【0019】中でも好ましいものはシアニン染料であり、その中でも下記一般式【I】で示される化合物が好適である。

【0020】

【化2】



【0021】一般式【I】において、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル

基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成してもよい。Z<sub>1</sub>は染料骨格の炭素原子上の置換基で

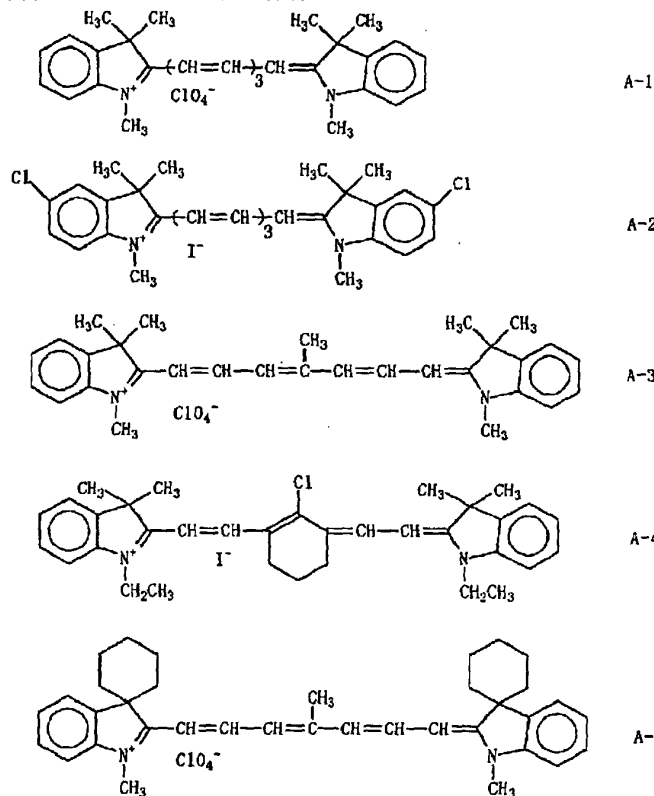
あって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X1、X2は硫黄原子、あるいは置換基を有してもよいメチレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sub>1</sub><sup>-</sup>は染料のカウンターアニオンを表す\*

\*が、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。

【0022】一般式【1】で示されるシアニン染料の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

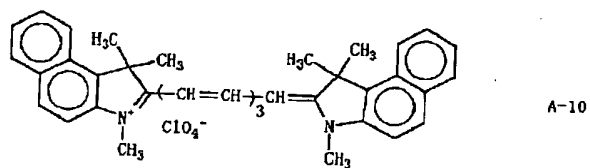
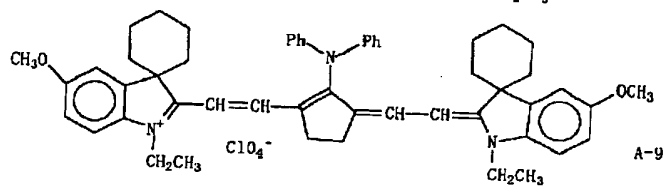
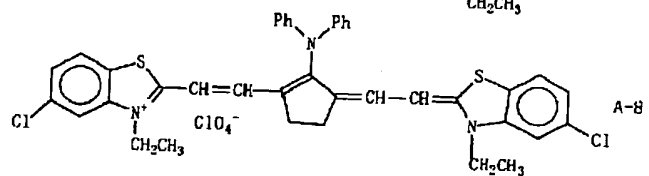
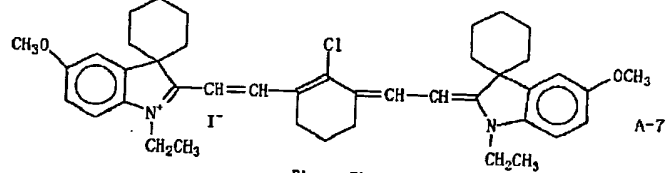
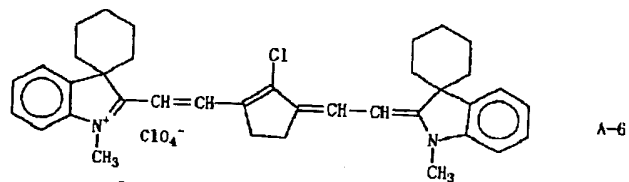
【0023】

【化3】



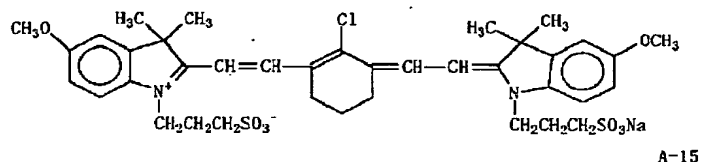
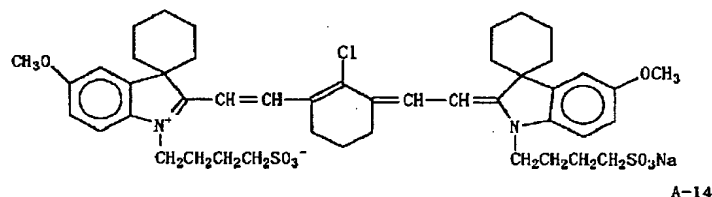
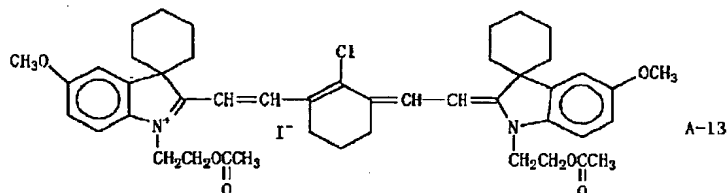
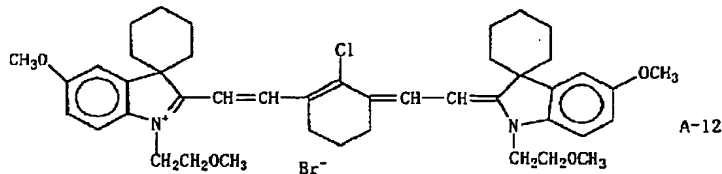
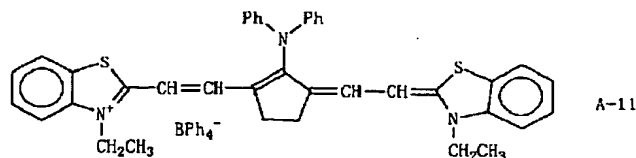
【0024】

【化4】



【0025】

【化5】



【0026】溶剤可溶性のフタロシアニン染料の具体例としては、EXcolor IR-1、EXcolor IR-3（日本触媒製）等が挙げられる。アミニウム染料の具体例としては、IRG002、IRG003（日本化薬製）等が挙げられる。ジインモニウム染料の具体例としては、IRG022、IRG023（日本化薬製）等が挙げられる。

【0027】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物記録層における、近赤外線吸収染料の使用割合は、アルカリ性現像液に可溶性のポリマー（固形分）に対して通常0.5～40重量％であり、好ましくは1～20重量％である。上塗り層におけるポリマーに対する近赤外線吸収染料の含有比も同様であるが、近赤外線吸収染料により耐アルカリ性を強める場合は、記録層の含有量より1割増しから5倍増し、好ましくは5割増しから3倍増しである。また、記録層と上塗り層に使用される近赤外線吸収染料は同じものが好ましいが、異なる種類のものを用いることも可能である。また、複数の種類の染料を組み合わせ使用することも何ら差し支えない。

【0028】また、ポリマーに耐アルカリ性を付与して現像特性を改善するために、溶解阻止剤を含有させるこ

ともできる。例としては、オニウム塩、ナフトキノンジアジド化合物、イミダゾリン化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ビリジニウム化合物、トリアリルメタン化合物、フラボン化合物、ジヒドロビリジン化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類等が挙げられる。

【0029】このような溶解阻止剤を用いても、上塗り層に記録層より強い耐アルカリ性を付与することができる。この場合も、記録層に添加される溶解阻止剤は、ポリマーに対し0.1～20重量％が好適であるが、上塗り層にはこれより1割増しから5倍増し、好ましくは5割増しから3倍増しの量を添加するのがよい。また、記録層には溶解阻止剤を用いず、上塗り層のみに用いることも可能であるし、それぞれの塗工層に別個の溶解阻止剤を用いることも、2種以上の溶解阻止剤を組み合わせ使用することも何ら差し支えない。

【0030】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物への添加剤としてとりわけ好適なものが、水溶性ポリエチレングリコール系化合物である。具体例を以下に示す。

【0031】ポリエチレングリコール、ポリエチレング



リコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルアミン、ポリエチレングリコールアルキルアミド、ポリエチレングリコールグリセリルエーテル、ポリエチレングリコールジカルボン酸、ポリエチレングリコールモノアルキレート、ポリエチレングリコールソルビタン（モノ）脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールコレステリルエーテル、ポリエチレングリコールメチルグルコシド、ポリエチレングリコールモノエステル、ポリエチレングリコールジエステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテルエステル等。

【0032】これらの化合物はアルカリのポリマーへの作用からポリマーを保護する働きがあり、近赤外線感応性ポジ型感光性組成物に含有させる場合には、とりわけ上塗り層へ含有させると効果的である。また、アルカリ性現像液に含有させても、画像部ポリマーを現像液から保護することにより画像コントラストを維持する働きがある。中でも、平均分子量1,000~20,000のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルは重量当たりの効果が強く、現像液の至適pHを押し上げる副作用も小さいので、特に好ましい。近赤外線感応性ポジ型感光性組成物の上塗り層に含有させる場合、通常ポリマーに対し0.1~30重量%であり、好ましくは1~10重量%である。現像液に含有させる場合は、通常0.001~5重量%であり、好ましくは0.005~1重量%である。これらの含有物は、近赤外線感応性ポジ型感光性組成物とアルカリ性現像液それぞれが同じものでも、異なってもよい。また、2種以上の水溶性ポリエチレングリコール系化合物を組み合わせ使用することも何ら差し支えない。

【0033】製版画像の視認性改良のために、染料、顔料を加えることもできる。具体例としてはメチルレッド（CI13020）、マラカイトグリーン（CI42000）、プロモシアニン6GX（CI42025）、クリスタルバイオレット（CI42555）、ピクトリアビュアブルーBO（CI42595）、アルカリブルー6B（CI42765）、ピクトリアブルー（CI44045）、メチレンブルー（CI52015）等が挙げられる。

【0034】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物は、記録層、上塗り層ともにその構成成分を適当な溶剤に溶解、もしくは分散して調製した塗液を、支持体上に塗布することによって製造できる。塗液に使用できる溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、THF、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケト

ン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、水等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶剤は単独あるいは混合して使用される。塗液の固形分濃度は、好ましくは0.1~50重量%である。また、塗布乾燥後に得られる支持体上の塗布量は通常、記録層と上塗り層合わせて0.5~5.0g/m<sup>2</sup>であるが、上塗り層がこのうち1~50重量%、好ましくは3~20重量%をしめるのがよい。塗布方法としては、バーコート塗布、スピナー塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアークナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0035】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物は、必要に応じて記録層と支持体の間に下塗り層を設ける事ができる。下塗り層成分としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリシン、β-アラニン、トリエタノールアミンの塩酸塩等が挙げられるが、これらのうちの複数の物を適宜混合して用いてもよい。下塗り層の塗布量は2~200mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0036】本発明に使用される適切な支持体としては、紙、ポリエチレン等のプラスチックがラミネートされた紙、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、酢酸セルロース等のプラスチックフィルム、金属が蒸着されたプラスチック等が挙げられる。本発明に用いられる支持体として好ましい物は、ポリエステルフィルム、あるいはアルミニウム板であり、その中でもアルミニウム板は寸法安定性が良く、比較的安価であるので特に好ましい。アルミニウム板の厚みは、0.1~1mmが好ましく、その中でも0.2~0.4mmが特に好ましい。

【0037】アルミニウム板は、印刷版の分野で公知の技術により、脱脂処理、粗面化処理、陽極酸化処理を施した物を用いることが好ましい。陽極酸化処理を施したアルミニウム表面は必要に応じてケイ酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、ポリビニルスルホン酸等を用いて親水化処理を施してもよい。

【0038】本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を用いて、平版印刷用版材を作製することができる。この版材は、波長700~900nmの近赤外線を放射する半導体レーザーによって画像露光される。その中でも特に、出力50mW以上の高出力の半導体レーザーを用いてレーザーヒートモードで記録することが好ましい。本発明においては、レーザー露光の後直ちに現像処

理を行うことができ、レーザー露光と現像処理の間の加熱処理工程等、現像前処理工程は何ら必要がない。

【0039】レーザー露光後、版材はアルカリ性現像液で現像処理される。現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸一水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等の有機アルカリ剤も用いることができる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせる事ができる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましいものは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属のケイ酸塩の水溶液である。

【0040】また、現像液には前述のように水溶性ポリエチレングリコール系化合物を添加することができるが、その他に現像速度のコントロールや現像カスの分散や印刷版画像部のインキ親和性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。また、現像液に必要なに応じて、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール等の有機還元剤、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の無機還元剤、消泡剤、硬水軟化\*30

#### 処方1

m-クレゾールノボラック樹脂

(BRM565; Mw=2,500~3,500

昭和高分子製) 20%メタノール溶液 50部

例示化合物 A-4 5%メタノール固体分散液 40部

【0046】実施例1~9

(上塗り層塗工液の調製) 上記の処方1の感光液に、下表2に示した化合物のメタノール分散液、または溶液20部とメタノール90部を添加して、これを上塗り層塗

\*用キレート剤等を添加することができる。

【0041】現像液で処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤を含むリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を印刷版として適用する場合、これらの処理を種々組み合わせて処理した後、オフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0042】

【実施例】以下で、実施例により、さらに詳細に本発明の効果を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

【0043】(アルミニウム板の作製) 厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)を、5%の水酸化ナトリウム水溶液中での脱脂処理(40℃で10秒間)、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中での電解エッチング(25℃、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間)、5%水酸化ナトリウム水溶液中でのデスマット処理(30℃で10秒間)、次いで20%硫酸水溶液中での陽極酸化処理(20℃、電流密度5A/dm<sup>2</sup>で1分間)を行って平版印刷版用支持体のアルミニウム板を作製した。

【0044】(記録層の塗布) 下記の処方1に基づいた感光液をアルミニウム板上にワイヤーバーで塗布し、90℃で20分間乾燥させ、乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を得た。以下、この記録層塗布版上に上塗り層の加工を行った。

【0045】

【表1】

液とした。

【0047】

【表2】

	化合物	濃度 (%)
実施例1	例示化合物 A-4	10
実施例2	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	5
実施例3	ポリエチレングリコール (平均分子量1,500)	5
実施例4	ポリエチレングリコール (平均分子量4,000)	5
実施例5	ポリエチレングリコール (平均分子量20,000)	5
実施例6	ポリエチレングリコール (平均分子量70,000)	5
実施例7	ポリエチレングリコールラウリルエーテル (日本油脂製ノニオンK-220)	5
実施例8	ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル (日本油脂製ノニオンHS-220)	5
実施例9	ポリエチレングリコールジカルボン酸 (日本油脂製ユニオックスDCM-3100)	5

【0048】(上塗り層耐アルカリ性の評価)記録層塗布版を回転ドラムに取り付け、830nmの半導体レーザー(出力500mW)をレンズで20μmのビーム径に絞って走査露光を行った。露光した版を10%メタケイ酸ナトリウム水溶液を用いて25℃、30秒間現像処理した。この条件により、露光部の溶出がほぼ完了した製版物を得ることができた。次に、上記上塗り層塗液をアルミニウム板上にそれぞれ乾燥塗布量1.3g/m<sup>2</sup>になるようにワイヤーバーで塗布し、90℃で20分間乾燥させた。これらを記録層塗布版と同じ条件で、露光、現像処理をした。その結果、いずれも露光部と未露光部の溶出に差があるため、画像を得ることはできなかったものの、溶出が完全ではないカブリのある画像が得られ、いずれも記録層より耐アルカリ性が強いことを示した。

【0049】(記録層塗布版への上塗り層の塗布)上記上塗り層塗液をそれぞれ記録層塗布版上に乾燥塗布量0.2g/m<sup>2</sup>になるようにワイヤーバーで塗布し、90℃で20分間乾燥させ、全乾燥塗布量1.5g/m<sup>2</sup>の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を得た。

【0050】(露光)得られた近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を回転ドラムに取り付け、830nmの半導

体レーザー(出力500mW)をレンズで20μmのビーム径に絞って走査露光を行った。

【0051】(現像処理(その1))メタケイ酸ナトリウム水溶液で成る現像液を現像液1として、露光済み近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を25℃、30秒間現像処理した。メタケイ酸ナトリウムが最適の濃度で現像したもので評価できるように、10%からはじめて0.5%刻みで濃度を上げていって現像を行い、露光部の溶出がほぼ完了したと見なせる濃度での現像処理結果によって評価を行った。

【0052】(現像処理(その2))メタケイ酸ナトリウム水溶液に下表3に示した水溶性ポリエチレングリコール系化合物を添加した現像液を現像液2~9として、露光済み近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を25℃、30秒間現像処理を行った。この場合も、メタケイ酸ナトリウムが最適の濃度で現像したもので評価できるように、10%からはじめて0.5%刻みで濃度を上げていって現像を行い、露光部の溶出がほぼ完了したと見なせる濃度での現像処理結果によって評価を行った。

【0053】

【表3】

	化合物	濃度 (%)
現像液1	なし	—
現像液2	ポリエチレングリコール (平均分子量600)	0.01
現像液3	ポリエチレングリコール (平均分子量1,500)	0.01
現像液4	ポリエチレングリコール (平均分子量4,000)	0.01
現像液5	ポリエチレングリコール (平均分子量20,000)	0.01
現像液6	ポリエチレングリコール (平均分子量70,000)	0.01
現像液7	ポリエチレングリコールラウリルエーテル (日本油脂製ノニオンK-220)	0.01
現像液8	ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル (日本油脂製ノニオンHS-220)	0.1
現像液9	ポリエチレングリコールジカルボン酸 (日本油脂製ユニオックスDCM-3100)	0.1

【0054】(評価) 現像処理により得られた平版印刷版の未露光部の画像濃度は、濃度計マクベスRD914の赤フィルターをかけた条件で測定し、評価した。測定結果は、未処理版の画像濃度を1、未塗工のアルミニウム版の濃度を0として、換算した。結果を下表5にまとめた。

【0055】得られた平版印刷版の中から、現像液4で処理した実施例1と実施例4、現像液7で処理した実施例7、現像液8で処理した実施例8の4つについて、オフセット印刷機(リョウビ(株)製3200MCD)に装着し、5万枚まで印刷を行った。いずれの印刷版についても、非画像部汚れの少ない印刷画質に優れた印刷物が得られた。

#### 【0056】比較例1

上記実施例に使用した記録層塗布版を、上塗り層を施さない例として、比較例1とした。

#### 【0057】比較例2

20\* 上記実施例に使用した記録層塗布版上に、上記処方1の感光液を乾燥塗布量 $0.2\text{ g/m}^2$ になるようにワイヤーバーで塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で20分間乾燥させ、全乾燥塗布量 $1.5\text{ g/m}^2$ の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を得た。

#### 【0058】比較例3

下記の処方2に基づいた上塗り層塗液について、実施例と同じく耐アルカリ性を評価した。その結果、露光部と未露光部の間に溶出に差は見られず、溶出も不完全であり、耐アルカリ性は記録層よりも強いものの、近赤外線感応性は持たないことを示した。この上塗り層塗液を記録層塗布版上に乾燥塗布量 $0.2\text{ g/m}^2$ になるようにワイヤーバーで塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で20分間乾燥させ、全乾燥塗布量 $1.5\text{ g/m}^2$ の近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を得た。

#### 【0059】

\* 【表4】

#### 処方2

m-クレゾールノボラック樹脂 (BRM565; Mw=2,500~3,500 昭和高分子製)		
20%メタノール溶液	50部	
クリスタルバイオレット	5%メタノール溶液	40部
p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	10%メタノール溶液	20部
メタノール		90部

【0060】比較例1~3について、実施例と同様に露光し、アルカリ性現像液で現像処理して得られた平版印刷版の画像濃度を評価した。下表5に示したように、いずれの比較例も同種の現像液を用いた実施例よりも、ほ

50 とんどの場合において劣る結果となっている。さらに、現像液1で処理した比較例1について、オフセット印刷機(リョウビ(株)製3200MCD)に装着し、5万枚まで印刷を行った。印刷枚数が増すに連れて、次第に

非画像部の汚れが増えてきて、印刷画質は実施例に劣っていた。  
\* 【0061】  
\* 【表5】

現像液	1	2	3	4	5	6	7	8	9
実施例1	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例2	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例3	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	○
実施例4	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例5	△	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例6	△	△	△	○	○	△	○	○	△
実施例7	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例8	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例9	△	△	○	○	○	△	○	○	△
比較例1	×	×	△	○	○	△	○	○	×
比較例2	×	×	△	○	○	△	○	○	×
比較例3	×	×	×	△	×	×	△	×	×

註) 未露光部の画像濃度が0.95以上1以下を◎、  
0.9以上0.95未満を○、0.8以上0.9未満を  
△、0.8以下を×で表示。

【0062】

【発明の効果】アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと  
近赤外線吸収染料を含有する記録層を有する近赤外線感  
応性ポジ型感光性組成物において、該記録層上に耐アル  
カリ性が該記録層より強い近赤外線感応性感光層を上塗

り層として設ける。これにより、現像後の画像にカブリ  
がなく、コントラストの大きい鮮明な画像が得られ、か  
つ、地汚れの少ない印刷物を安定に得られる、印刷性の  
良好な近赤外線感応性ポジ型感光性組成物を提供でき  
る。水溶性ポリエチレングリコール系化合物を上塗り  
層、または／及び現像液に含有させることがさらに好ま  
しい。